17:100



1/1

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-043451

(43)Date of publication of

25.02.1987

application:

(51)Int.Cl.

C08L 67/02 // C09J 3/16

(21)Application

(22) Date of filing:

60-183482

(71)

**UNITIKA LTD** 

number:

20.08.1985

Applicant: (72)Inventor:

**MORI TADAHIRO** 

ONISHI NOBUYA

**NOGAMI NOBUHIRO** 

## (54) POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: A composition, consisting of a specific aliphatic glycol based polyester and specific aromatic polyester, having improved heat resistance and adhesion properties and useful as adhesives or coating agents readily soluble in general- purpose solvents.

CONSTITUTION: A polyester composition obtained by incorporating (A) 30W95wt% polyester selected from (A1) aliphatic glycol based polyesters consisting of an acid component consisting of 100W90mol% aromatic dicarboxylic acid and 0W10mol% aliphatic dicarboxylic acid and a glycol component consisting of 0W80mol% 2W4C straight-chain aliphatic glycol and 20W100mol% another aliphatic glycol or alicyclic glycol and (A2) aliphatic glycol based polyesters consisting of an acid component consisting of 90W50mol% aromatic dicarboxylic acid and 10W50mol% 2W36C aliphatic dicarboxylic acid and a glycol component consisting of 0W100mol% each same glycols as the component (A1) in combination with (B) 70W5wt% aromatic polyester consisting of an aromatic dicarboxylic acid and dihydric phenol.

### ⑩ 日本国特許庁(IP)

① 特許出願公開

#### <sup>12</sup> 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62 - 43451

(5) Int Cl. 4 C 08 L 67/02 // C 09 J 3/16 識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和62年(1987)2月25日

6516-4J 7102 - 41

審查請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

ポリエステル樹脂組成物 会発明の名称

> ②特 頭 昭60-183482

22出 願 昭60(1985)8月20日

郊発 明 者 森

⑪出 願 人

弘 忠

宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

79発 明 者 大 西 伸 弥

ユニチカ株式会社

宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

砂発 明 者 野上 信 弘

尼崎市東本町1丁目50番地

#### 明 糸田

#### 1. 発明の名称

ポリエステル樹脂組成物

#### 2.特許請求の範囲

(1) 酸成分が芳香族ジカルボン酸100~90 モル%と炭素数2~36の脂肪族ジカルボン 酸0~10モル%からなり、グリコール成分 が炭素数2~4の直鎖脂肪族グリコール80 ~ 0 モル%と、それ以外の脂肪族グリコール 及び/または脂環族グリコール20~100 モル%からなる脂肪族グリコール系ポリエス テル(a), 及び酸成分が芳香族ジカルボン酸 90~50モル%と炭素数2~36の脂肪族 ジカルボン酸10~50モル%からなり,グ リコール成分が炭素数2~4の直鎖脂肪族グ リコール100~0モル%とそれ以外の脂肪 族グリコール及び/または脂環族グリコール 0~100モル%からなる脂肪族グリコール 系ポリエステル(b)から選ばれた少なくとも

1種の脂肪族グリコール系ポリエステル(1) 30~95重量%と、酸成分が芳香族ジカル ボン酸からなり、グリコール成分が2個フェ ノール類からなる芳香族ポリエステル〔Ⅱ〕 70~5重量%とからなるボリエステル樹脂 組成物。

#### 3. 発明の詳細な説明

#### <産業上の利用分野>

本発明は、耐熱性、密着性に優れ、主に接着剤 やコーティング剤に有用な新規なポリエステル樹 脂組成物に関するものである。

<従来の技術><発明が解決しようとする問題点> 熱可塑性共重合ポリエステル樹脂は、金属やポ リエステル、ポリ塩化ビニル等のプラスチック類 に対して優れた接着性を有し、かつ電気絶縁性、 耐熱性、耐薬品性等に良好な性能を有しているた め、缶塗料、FPCなど電気部品関連用の接着剤 や、ポリ塩化ビニル用接着剤などの各方面に広く 使用されている。

しかし、かかる性能を有する熱可塑性共重合ポ

リエステル樹脂も、その熱可塑性の本質から耐熱性はその樹脂の軟化点付近までに限られ、接合部位がそれ以上の温度にさらされる場合には、接合が破壊されるという欠点を有しており、耐熱性が優れるというポリエステル樹脂もその例外ではない。このため、耐熱性を高くする努力が種々なされてきているのである。

一般的には、ポリエステル系接着剤に硬化剤を配合し、ポリエステル分子間に架橋をいる。例えば、ポリエステルカナ法がとられてい基や水水合とのカルボキシ基やイソシャンを有すいる。の数基ととで反応で、対すを配合した組成がないは接着がない。 では、変化剤をした組成がない。 では、変化剤をしたは組成がない。 では、変化剤をしたは組成がない。 では、変化剤をしたは組成がない。 では、一液として使用することは困難で、二次のでは、 では、すなわち、主剤と使用とを別ないに関い、一次のでは、 では、すなわち、主剤と使用せるないにはない。 では、すなわち、主剤と使用せるなどに変が、 では、するに、 では、ことを引きない。 では、 では、 では、 では、 では、 では、 でいる。 でい。 であり、あらかじめ被着体に接着剤を塗布し、別工程で熱活性として接着するような方法を探ることができない。さらに、ホットメルト接着剤として高温で溶融してアプリケーター等で使用する場合、アプリケーター中で反応が進行して固化するなど種々の問題点があり、硬化剤の配合を必要としない耐熱性の高い性能を有する接着剤用途に適した樹脂が望まれていたのである。

ス転移点の高い非晶性ポリマーとしては、例えばポリアリレートなどが存在するが、これらも成形用としては有効であるが、接着剤やコーティング剤として使用する場合には、やはり安定に溶解する溶媒に乏しく、また、凝集力が強すぎるため、被着体に対する密着性に欠けるという問題点があ

したがって、耐熱性に優れ、かつ金属やプラス チック類に対する密着性に優れた樹脂の開発が望 まれていたのである。

<問題点を解決するための手段>

本発明者らは、上記のごとき優れた性能を有する接着剤やコーティング剤などを提供することを目的として、種々鋭意検討した結果、特定の組成を有する脂肪族グリコール系ポリエステル樹脂組成物族ポリエステルからなるポリエステル樹脂組成物が軟化点あるいはガラス転移点が高く、耐熱性に優ると共に、汎用溶剤に対する溶解性も良好であることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、酸成分が芳香族ジカルボン

酸100~90モル%と炭素数2~36の脂肪族 ジカルボン酸の0~10モル%からなり、グリコ ール成分が炭素数2~4の直鎖脂肪族グリコール 80~0モル%と、それ以外の脂肪族グリコール 及び/または脂環族グリコール20~100モル %からなる脂肪族グリコール系ポリエステル(a), 及び酸成分が芳香族ジカルボン酸90~50モル %と炭素数2~36の脂肪族ジカルボン酸10~ 50モル%からなり、グリコール成分が炭素数2 ~ 4 の直鎖脂肪族グリコール 1 0 0 ~ 0 モル%と それ以外の脂肪族グリコール及び/または脂環族 グリコール0~100モル%からなる脂肪族グリ コール系ポリエステル(b)から選ばれた少なくと も1種の脂肪族グリコール系ポリエステル(1) 30~95重量%と、酸成分が芳香族ジカルボン 酸からなり、グリコール成分が2価のフェノール 類からなる芳香族ポリエステル〔Ⅱ〕70~5重 量%とからなるポリエステル樹脂組成物である。

脂肪族グリコール系ポリエステル (I) を構成 する芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフ タル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジ カルボン酸などが使用できるが、中でもテレフタ ル酸またはテレフタル酸とイソフタル酸の混合物 が好ましい。

炭素数2~36の脂肪族ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシリン酸、ヘキサデカン二酸、アイコサン二酸、ドコサン二酸などの直鎖脂肪族ジカルボン酸及び/または分岐を有するそれらの異性体などの他、ダイマー酸も好ましく使用され、これらの一種または二種以上を使用することができる。

炭素数 2 ~ 4 の直鎖脂肪族グリコールとしては、 エチレングリコール、1、3 - プロパンジオール、 1、4 - ブタンジオールなどがあげられ、中でもエ チレングリコール、1、4 - プタンジオールが好ま しい。

また、それ以外の脂肪族グリコールとしては、 例えば1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサン

点が高くなり、ポリエステル樹脂組成物が固く、 また溶剤にも溶解しにくくなり、溶剤タイプある いはホットメルトタイプの接着剤あるいはコーティング剤としての使用が困難となる。

また、酸成分に芳香族ジカルボン酸と炭素数2 ~ 3 6 の脂肪族ジカルボン酸を90/10~50/50の モル比で併用する脂肪族グリコール系ポリエステ ル(b)の場合には、グリコール成分は炭素数や炭 素質の分岐、あるいは環状化などに特に限定され ることなく使用できる。なお、芳香族ジカルボン 酸と脂肪族ジカルボン酸のモル比は90/10~50/ 50であるが、より好ましくは85/15~50/50であ る。モル比が90/10を越えた場合には、脂肪族グ リコール系ポリエステル(b)の軟化点が高くなる ため、芳香族ポリエステル (Ⅱ) とのポリエステ ル樹脂組成物の軟化点またはガラス転移点が高く なり、ポリエステル樹脂組成物が固く、また溶剤 にも溶解しにくくなり、溶剤タイプあるいはホッ トメルトタイプの接着剤あるいはコーティング剤 として使用が困難となる。また、モル比が50/50 ジオール、またはそれらの分岐異性体、1,2-プロパンジオール、1,2-プタンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ドリエチレングリコールなどがあげられる。

脂環族グリコールとしてはシクロヘキサンジメタノールなどがあげられる。これらの脂肪族グリコールは、一種または二種以上を使用することができる。

これら脂肪族グリコール系ポリエステル(【)と構成する酸成分とグリコール成分の割合いといまなは、酸成分の90モル%以上に芳香族ジカルボン酸を使用した脂肪族グリコール系ポリエステル(a)の場合には、炭素数2~4の直鎖脂肪族グリコール及び/または脂合ったが、少なくとも20モル%共重することが必要である。20モル%以下になるとがあることが必要である。20モル%以下になるとがあることが必要である。20モル%以下になるとがあることが必要である。20モル%以下になるため、芳香族ポリエステル(『〕とのポリエステル樹脂組成物の軟化点またはガラス転移

未満になると、脂肪族グリコール系ポリエステル(b)のガラス転移点が低くなり、芳香族ポリエステル(II) とのポリエステル樹脂組成物のガラス転移点が低くなり、期待する耐熱性の効果が乏しくなる。

本発明で用いる脂肪族グリコール系ポリエステル(1)には、酸成分としてトリメリット酸、ピロメリット酸などの多価カルポン酸あるいはpーオキシ安息香酸などのオキシ酸を、またグリコール成分としてトリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ペンタエリスリトールのごとポリロールプロパン、ペンタエリスリトールのごとポリテトラメチレングリコールなどのポリ(オキシメチレン)グリコールなどを、本発明の効果を損なわない範囲で適宜使用することができる。

このような脂肪族グリコール系ポリエステル (1) は、常法による溶融重縮合反応によって得られ、フェノール/テトラクロルエタン等重量混合溶媒中、20℃で測定した極限粘度が0.3以上、特に0.5以上が好ましい。 本発明に使用する芳香族ポリエステル (I) は、 芳香族ジカルボン酸と二価フェノール類とよりな るものである。

好ましい芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸等があり、特にこれらの混合物は溶融加工性及び総合的性能の面で好ましい。かかる混合物のとき、その混合比は限定されるべきものではないが、テレフタル酸/イソフタル酸の9/1~1/9 (モル比)が好ましく、特に溶融加工性、性能のバランスの点で7/3~3/7 (モル比)が望ましい。

二価フェノール類は、下記の一般式

で表され、ここで R<sub>1</sub>、 R<sub>2</sub>、 R<sub>3</sub>、 R<sub>4</sub>、 R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>' R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>'は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素 基及びハロゲン化炭化水素基よりなる群から選ば

も良く、また混合物であってもよい。また、これら二価フェノール類はパラ置換体であるが、本発明の効果を損なわない範囲において他の異性体を使用してもよく、さらに、これら二価フェノールなどを併用してもよい。これらの二価フェノールなどを併用してもよい。これらの二価フェノールの中で最も代表的なものは2、2 - ピス(4 - ヒールAと呼ばれるものである。

このような芳香族ポリエステル(Ⅱ)は、溶液 重合、溶融重合、界面重合等、各種方法により製 造され、フェノール/テトラクロルエタン=6/ 4 (重量比)の混合溶媒中25℃で測定した1g / dtにおける対数粘度が0.3以上、特に0.5以上 が好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造法としては、例えば、脂肪族グリコール系ポリエステル (I) とを溶融押出 機を用いて押出すか、あるがは攪拌器を有する反応 (日の中で溶融下に攪拌混合するなどの方法によ

れ、XはO、S、SOI、CO、アルキレン基あるいはアルキリデン基(必要ならばアルキレン基あるいはアルキリデン基の水素原子は、1あるいはそれ以上のハロゲン原子で置換されていてもさしつかえない)である。

本発明に用いられる二価フェノール類の好ましい例としては、例えば2、2 ーピス(4 ーヒドロキシフェニル)ープロパン、2、2 ーピス(4 ーヒドロキシー3、5 ージプロモフェニル)ープロパン、2、2 ーピス(4 ーヒドロキシー3、5 ージクロロフェニル)ープロパン、4、4'ージヒドロキシジフェニルフィド、4、4'ージヒドロキシジフェニルスルホン、4、4'ージヒドロキシジフェニルストン、1、1 ーピス(4 ーヒドロキシフェニルルン、2、2 ーピス(4 ーヒドロキシー3、5 ージメチルフェニル)ーバン、1、1 ーピス(4 ーヒドロキシジフェニルン、2、2 ーピスにカーン、1、1 ーピス(4 ーヒドロキシジフェニル)ーベンゾキノンなどである。これらの使用は単独で

って得られるが、ポリエステル樹脂組成物における芳香族ポリエステル(II)の配合量が70重量 %を越える時には耐熱性の向上効果は大きいが、生成されるポリエステル樹脂組成物は固く、軟化点が高くなり、また、溶剤にも溶けにくくなり、接着剤あるいはコーティング剤としての使用が困難である。また、芳香族ポリエステル(II)の配発である。また、芳香族ポリエステルの配の配がある。また、芳香族ポリエステルは、目的である耐熱性の高いポリエステル樹脂組成物を得ることができない。

溶融混練の条件は、両者が軟化する温度以上で あればよいが、一般には  $260 \sim 320 \circ$  の範囲 で  $1\sim30$  分間、特に  $5\sim30$  分間混練を行うこ とが好ましい。

さらに溶融混練を行う際に、エステル交換反応 を促進し、かつ混練時間を短縮する目的で、0.1 重量%以下の範囲でエステル交換反応促進触媒を 添加することもまた有効である。

こうしたエステル交換反応促進触媒は、短周期 律表の第1族a, 第Ⅱ族a, b, 第Ⅳ族a, b. 第V族b、第VII族a、第VII族に属する金属の酸化物、水酸化物、有機酸塩、アルコキシドの中から選ばれるが、中でも特に好ましい金属としてナトリウム、カルシウム、リチウム、亜鉛、コバルト、マンガン、チタン、アンチモン、ゲルマニウムを挙げることができる。これらの触媒は、溶解混練時に添加してもよいが、脂肪族グリコール系ポリエステル(II)の重縮合時に前もって添加しておくことも可能である。

さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物には、耐熱安定剤や酸化防止剤として有機ホスファイトや多価フェノール類を添加してもよいが、これらの化合物中にはエステル交換反応を阻害するものもあり、このような化合物については、エステル交換反応が終了した時点で添加するのが好ましい。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物には、 各種強燃剤、安定剤、ブロッキング防止剤などの 添加剤、無機充塡剤などを必要に応じて含有させ ることができる。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物には、

少なくとも 2 個の反応性基を有するエポキシ化合物、イソシアネート化合物、メラミン化合物、エチレンイミン化合物、オキサゾリン化合物などの硬化剤を配合することができる。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、接着剤あるいはコーティング剤として使用する場合、溶剤剤として使用する場合、溶剤剤をして使用でき、また、溶融状態として一般のホットメルトアプリケーターあるいはロールコール・スピにより被着体上に塗布して使用するほか、クスピにより被着体上に塗布して使用するも状、チップ状、テープ状、各種の形態に成形したのち被着体にはさみ、次いで、接着剤の軟化点以上の温度で加熱して被着体を融着することもできる。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、チップ状となし、射出成形、押出成形、フィルム成形、シート成形などの成形用材料として使用することもできる。かかる成形材料は、機械的強度、特に衝撃強度に優れ、柔軟性を有する成形物を得

ることができる。また、本発明のポリエステル樹脂組成物には顔料、ガラス繊維、その他の補強材、カーボンブラック、アルミナ、シリカゲル、粘土などの種々の添加剤を必要に応じて配合することができる。

#### <実施例>

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

なお、例中の「部」は「重量部」を意味する。 また、例中の特性値は次の方法により測定した。 (1) 軟化点(で)

JIS JAI-7に従い、環球法により測定した。

#### (2) ガラス転移点(℃)

JIS K-7213に従い、自由ねじり振動法による対数波衰率曲線のピーク温度で示す。

#### (3) 剝離接着強度(kg/25 mm)

JIS K-6854に従い、常温(20℃) における剝離接着強度を剝離速度50 mm // 分で 測定した。

#### 参考例1 (脂肪族グリコール系ギリエステル(a)の製造例)

テレフタル酸ジメチル50モル、イソフタル酸ジメチル50モル、エチレングリコール90モル、ネオベンチルグリコール50モル及び触媒として酢酸亜鉛0.01モルをステンレス製反応器に採り、窒素気流下150℃~250℃でエステル交換反応を行った。次いで、三酸化アンチモン0.02モルを添加し、減圧下270℃で3時間重縮合を行い、ポリエステル(1)を製造した。

このポリエステル(イ)の組成は、酸成分がテレフタル酸残基50モル%、イソフタル酸残基50モル%、イソフタル酸残基50モル%、グリコール成分がエチレングリコール残基48モル%、ネオペンチルグリコール残基52モル%であり、フェノール/テトラクロルエタン等重量混合溶媒中、20℃で測定した極限粘度が0.65、ガラス転移点75℃であった。

参考例 2 (芳香族ポリエステル [I] の製造例) テレフタル酸ジクロリドとイソフタル酸ジクロ リドのモル比が 1:1の混合酸ジクロリドの塩メ チレン溶液と、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ープロパン(通常ピスフェノールAと称す)のアルカリ水溶液とにより、界面重合法により芳香族ポリエステル(ロ)を製造した。これのフェノール/テトラクロルエタンの6/4重量混合溶媒中1gr/dt、25℃で測定した対数粘度は0.66であり、ガラス転移点は203℃であった。

#### 実施例1~4,比較例1~3

参考例1のポリエステル(イ)と参考例2の芳香族ポリエステル(ロ)を第1表に示す各配合比で、280~300℃に設定した2軸混練押出機を使用し、酢酸ナトリウム0.1重量%(ポリエステル樹脂組成物に対して)の存在のもとで溶融混練を行い、両ポリエステルのエステル交換反応を行い、種々の配合比率のポリエステル樹脂組成物を作成した。

これらの組成物のガラス転移温度, 軟化点, ポリエステルフィルム/アルミニウム板接層物の剝離接着強度及びトルエン/MEK, ジオキサンな

溶解性の優れたものが得られた。芳香族ポリエス テル(ロ)の配合比が多くなるにつれ、ガラス転移 温度及び軟化点が上昇し、耐熱性は高くなる。た だし、配合比が70重量%を越えると汎用溶剤に 対する溶解性が悪くなり、さらに、ポリエステル フィルム/アルミニウム板接層物の剝離接着強度 も悪くなる。また、ポリエステル(イ)を単独使用 したものは、耐熱性が低く、かつ、ポリエステル フィルム/アルミニウム板接層物における剝離接 着強度も若干劣る。

#### 実施例5

テレフタル酸ジメチル50モル、イソフタル酸ジメチル35モル、アジピン酸15モル、ネオベンチルグリコール140モル及び触媒として酢酸亜鉛0.01モルをステンレス製反応器に採り、窒素気流下150~250℃でエステル交換反応を行った。次いで、三酸化アンチモン0.02モルを添加し、減圧下270℃で3時間重縮合を行い、脂肪族グリコール系ポリエステル(b)の1例であ

ど汎用溶剤に対する溶解性を測定し、第1表に示す結果を得た。

第 1 表

	樹脂組成比 (部)		ガラス	+1. //	PET/A@	溶剂
	<b>ポリエステル (イ)</b>	芳香族利江ステル(ロ)	転移温度 (C)	軟化点(℃)	泉城接着強度 (kg/25■■)	溶解性
比較例1	100	0	7.5	165	2. 0	0
実施例1	90	1 0	8 6	180	3. 2	0
7 2	70	3 0	100	195	3. 7	0
<b>*</b> 3	50	5 0	1 2 3	200℃以上	3. 5	0
" 4	30	7 0	148	200℃以上	3. 1	0
比較例2	2 0	8 0	164	200℃以上	1. 5	×
<b>7</b> 3	0	100	203	200℃以上	0. 2	×

なお、溶剤溶解性の評価において、◎は極めて易溶、○は溶解 ×は不溶を意味する。

第1表に示すように、ポリエステル(イ)と芳香族ポリエステル(ロ)の配合組成比が90/10~30/70の範囲のものは、ガラス転移温度、軟化点が高く、ポリエステルフィルム/アルミニウム板接層物で評価した剝離接着強度も高く、さらに、溶剤

るポリエステル(ハ)を製造した。

このポリエステル(ハ)の組成は、酸成分がテレフタル酸残基50モル%、イソフタル酸残基35モル%、グリコール成分がネオペンチルグリコール残基100モル%であり、フェノール/テトラクロルエタン等重量混合溶媒中、20℃で測定した極限粘度が0.68、ガラス転移温度70℃であった。

このポリエステル(ハ)の50部と、実施例1で使用した芳香族ポリエステル(ロ)の50部を、実施例1と同様に280~300℃に設定した2軸混練押出機を使用し、酢酸ナトリウム0.1重量%存在のもとで溶融混錬を行い、両ポリエステルのエステル交換反応によりポリエステル樹脂組成物を作成した。

この組成物のガラス転移温度は122℃、軟化点200℃以上と耐熱性に優れ、また、ポリエステルフィルム/アルミニウム板接層物の剝離接着強度も3.8 kg/25 mm と高く、溶剤溶解性も良好であった。

比較例4

実施例 5 で作成したポリエステル(ハ)単独のガラス転移温度は 7 0 ℃、軟化点は 1 5 8 ℃、ポリエステルフィルム/アルミニウム板接層物の剝離接着強度は2.1 kg/2 5 mm と耐熱性が低く、接着力も低い結果となった。ただし、溶剤溶解性は良好であった。

#### <発明の効果>

本発明のポリエステル樹脂組成物は、ガラス転移温度や耐熱性が優れており、かつ、ポリエステルフィルム及びアルミ箱に代表されるプラスチックや金属に対する接着性にも優れ、汎用溶剤に対する溶解性も良好であるため、耐熱性の優れた接着剤、コーティング剤、バインダー等に有用である。

特許出願人 ユニチカ株式会社